

AW

① Int. Cl.

G 03 c 1/02
C 08 f 27/12
C 08 f 11/02
C 08 f 3/70
C 08 f 1/18

② 日本分類

103 B 0
26(3)F 121
26(3)F 116.1
116 A 415
26(3)B 162.3
26(3)A 22
26(3)B 51

③ 日本国特許庁

特 許 公 報

④ 特許出願公告

昭48-6962

④公告 昭和48年(1973)3月2日

発明の数 1

(全2頁)

⑤ 感光性ポリビニルアルコール組成物

⑥ 特 願 昭45-124451

⑦ 出 願 昭45(1970)12月28日

⑧ 発 明 者 富田耕右

宇治市宇治野神1

同

浅川仁

京都市伏見区桑草野手町26

同

大西伸弥

京都府相楽郡木津町西垣外23

⑨ 出 願 人 ユニチカ株式会社

尼崎市東本町1の50

⑩ 代 理 人 弁理士 児玉雄三

発明の詳細な説明

本発明は完全ケン化または部分ケン化ポリビニルアルコールのモノマレイン酸あるいはモノフマル酸エステルを主成分とする感光性ポリビニルアルコールに光増感剤を加えてなる感光性ポリビニルアルコール組成物に関するものである。

ポリビニルアルコール水溶液に重クロム酸塩を混入してつくられる感光液は従来写真製版の際のレジスト用感光液として広く用いられている。しかしながらこの種の感光液は暗反応が著しいため長期間の保存に耐えず、また露光により生じた水不溶化部の水に対する不溶性の程度も充分に高いものとはいえないものである。一方、ケイ皮酸などが光により2量化する性質を応用してポリビニルアルコールの側鎖にシンナモイル基などを導入した感光性樹脂も広く知られている。これらの感光性樹脂は重クロム酸塩を用いる従来の感光液と比べるとはるかに保存性がよく、また露光によつて生じた不溶部の耐薬品性も良好であるので製版用レジストとして用いられるに至っている。しかしながらこの種の感光性樹脂は水に対して溶解性がないため、現像の際に水以外の有機溶媒を使用しなければならないという不便さを有している。

本発明者らはこれらの点に鑑み、水溶性を有し、安定に保存でき、紫外線などの活性光線の作用により速やかに架橋不溶化を生じしかも不溶化部の耐水性、耐薬品性のすぐれた感光性樹脂につき検討した結果本発明に到達したものである。

本発明の感光性ポリビニルアルコール組成物の主成分となるポリビニルアルコールモノマレイン酸またはモノフマル酸エステルとは完全ケン化或いは部分ケン化ポリビニルアルコール中の水酸基をモノマレイン酸またはモノフマル酸エステル化させたものであつてこれは活性光線の不存在下に於て、完全ケン化或いは部分ケン化ポリビニルアルコールを適当な溶媒中で無水マレイン酸あるいは無水フマル酸もしくはマレイン酸あるいはフマル酸と反応させることによつて製造することができる。適当な溶媒とはたとえば、水、酸もしくはアルカリ水溶液、ピリジンなどの芳香族3級アミン、トリエチルアミンなどの脂肪族3級アミン、およびジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドやジメチルスルホキシドなどの極性溶媒などである。ポリビニルアルコールを酢酸もしくは無水酢酸などを用いてエステル化する方法は広く知られており、本反応においてもこれらの公知の技術を適用することができる。この反応は容易に進行するので殊更な触媒の使用は特に必要ではないが、エステル化の度を高めるため、あるいは反応を速く進行させるために必要とあれば用いてもよい。このような目的のために使用されるものとしてはたとえば少量の硫酸、塩酸などの無機酸、酢酸ナトリウム、アルカリ金属やハロマグネシウムのアルコキシド、塩化亜鉛などがある。

本反応を行なうにあつてはモノエステル化以外の副反応を防ぐため、できるだけ温和な条件で行なうことが望ましい。このようにして得られた生成物は室温で水に速やかに溶解する。

本発明はこの生成物であるポリビニルアルコールモノマレイン酸またはモノフマル酸エステルを